

XP-002296750

(C) WPI/Derwent

AN - 1993-112866 [14]

A - [001] 014 02& 034 072 074 076 077 104 107 155 157 27& 331 342 381 516
518 523 540 541 545 57& 688 725

AP - JP19910240547 19910827

CPY - MITT

DC - A14 A92

DR - 0401-U

FS - CPI

IC - C08L33/20

KS - 0028 0226 0374 0375 0376 0381 0382 0383 1422 1423 1424 2319 2589 2595
2600 2607 2774 3255

MC - A03-C A04-D02A A08-M09C A12-P01

PA - (MITT) MONSANTO KASEI CO

PN - JP5051508 A 19930302 DW199314 C08L33/20 006pp

PR - JP19910240547 19910827

XA - C1993-050136

XIC - C08L-033/20

→ AB - J05051508 Compsn. is obtd. by adding 0.5-5 pts. wt. of at least 1
terpene cpd. selected from camphor, citronellal and geraniol to 100
pts. wt. high nitrile content resin with acrylonitrile content of
50-90 wt.%.
- The high nitrile content resin pref. contains 50-90 wt.% nitrile
monomer unit, in which wt.% of nitrile monomer unit is calculated as
acrylonitrile. The nitrile monomer is (meth)acrylonitrile,
glutaronitrile, methylene glutaronitrile and/or fumaronitrile.
- USE/ADVANTAGE - Used for packaging. It has good chemical resistance
and gas barrier property. The compsn. has good transparency and colour
by inhibiting generation of acrylonitrile through thermal
decompositi(Dwg.0/0)

IW - HIGH NITRILE CONTENT RESIN COMPOSITION COLOUR TRANSPARENT
OBTAIN ADD

TERPENE COMPOUND CAMPHOR RESIN INHIBIT POLYACRYLONITRILE
GENERATE

THERMAL DECOMPOSE

IKW - HIGH NITRILE CONTENT RESIN COMPOSITION COLOUR TRANSPARENT
OBTAIN ADD

TERPENE COMPOUND CAMPHOR RESIN INHIBIT POLYACRYLONITRILE
GENERATE

THERMAL DECOMPOSE

NC - 001

OPD - 1991-08-27

ORD - 1993-03-02

PAW - (MITT) MONSANTO KASEI CO

TI - High nitrile content resin compsn with good colour and transparency -
obtd. by adding terpene cpd. e.g. camphor to resin to inhibit
acrylonitrile] generation by thermal decomposition

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-51508

(43) 公開日 平成5年(1993)3月2日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 33/20	L H W	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全6頁)

(21) 出願番号	特願平3-240547	(71) 出願人	390034186 モンサント化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(22) 出願日	平成3年(1991)8月27日	(72) 発明者	金山 裕一 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化成ポ リテック株式会社四日市研究所内
		(74) 代理人	弁理士 岡田 数彦

(54) 【発明の名称】 高ニトリル樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 樹脂の成形時の熱分解によるアクリロニトリルの生成が抑制され且つ透明性と色調が良好な高ニトリル樹脂組成物を提供する。

【構成】 アクリロニトリル含有量が50～90重量%の高ニトリル樹脂100重量部に対し、d1-カンフル、シトロネラル、ゲラニオールの中から選ばれた一種または二種以上のテルペン化合物を0.05重量以上5重量部未満の範囲で添加して成る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリロニトリル含有量が50～90重量%の高ニトリル樹脂100重量部に対し、d1-カンフル、シトロネラール、ゲラニオール等の群から選ばれた一種または二種以上のテルペン化合物を0.05重量以上5重量部未満の範囲で添加して成ることを特徴とする高ニトリル樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高ニトリル樹脂組成物 10 に関するものであり、詳しくは、アクリロニトリル含有量が50～90重量%であって、樹脂の成形時の熱分解によるアクリロニトリルの生成が抑制され且つ透明性と色調が良好な高ニトリル樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 高ニトリル樹脂は、良好な耐薬品性を有し、ガスバリアー性も優れていることから、食品、化粧品、香料等の容器材料として有用である。しかしながら、高ニトリル樹脂は、熔融粘度が高くて剪断力に敏感 20 であるため、成形加工時に高いシエアが加わった場合、樹脂の熱分解により生成したアクリロニトリルが成形材料または成形品中に残留して衛生上の問題を惹起したり、また、樹脂の温度上昇により樹脂の色調が黄味となる欠点がある。

【0003】 特開昭58-40340号、同60-212448号の各公報には、アクリロニトリルの生成を抑制した樹脂組成物が提案されている。これらの組成物は、アクリロニトリル系熱可塑性樹脂にメルカプト化合物とテルペン化合物またはメルカプト化合物とアルコール化合物を添加することを特徴としたものである。しかしながら、上記の提案は、いずれも、アクリロニトリル含有量が30重量%程度までの樹脂を対象としたものであり、アクリロニトリル含有量が50重量%以上であって熱安定性が悪いとされている高ニトリル樹脂には適用 30 できない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、アクリロニトリル含有量が50%以上の高ニトリル樹脂であって、 40 樹脂の成形時の熱分解によるアクリロニトリルの生成が抑制され且つ透明性と色調が良好な高ニトリル樹脂を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明の要旨は、アクリロニトリル含有量が50～90重量%の高ニトリル樹脂100重量部に対し、d1-カンフル、シトロネラール、ゲラニオール等の群から選ばれた一種または二種以上のテルペン化合物を0.05重量以上5重量部 50 未満の範囲で添加して成ることを特徴とする高ニトリル

樹脂組成物に存する。

【0006】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明で使用される高ニトリル樹脂は、全重合体に対する重量基準で50～90重量%のニトリル単量体単位を含有する樹脂である。ここに、ニトリル単量体単位の重量%は、アクリロニトリルとして計算したものである。ニトリル単量体としては、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、グルタロニトリル、メチレングルタロニトリル、フマロニトリル、これらの単量体の混合物等が挙げられる。

【0007】 ニトリル単量体と共重合される単量体としては、好適には、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族単量体、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等の2～6個の炭素原子を含有する低級アルファオレフィン等が挙げられる。また、アクリル酸、アルキル基が1～6個の炭素原子を含有している相当するアクリレート（例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート等）、メタアクリル酸および（シクロ）アルキル基が1～6個の炭素原子を含有している相当するメタアクリレート（例えば、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、シクロヘキシルメタアクリレート等）も好適な単量体として挙げられる。更にまた、ビニルアセテート等のビニルエステル、アルキル基が1～4個の炭素原子と含有しているアルキルビニルエーテル、エチルビニルエーテルも好適な単量体として挙げられる。上記の各単量体は、いずれも、一種または二種以上の混合物として使用することができる。また、本発明で使用される高ニトリル樹脂は、ポリブタジエン等でゴム強化されたものであってもよい。

【0008】 本発明の樹脂組成物は、上記のような高ニトリル樹脂に特定のテルペン化合物を添加したものである。本発明で使用するテルペン化合物は、d1-カンフル、シトロネラール又はゲラニオールである。これらのテルペン化合物は、高ニトリル樹脂に添加され、高ニトリル樹脂の透明性を維持した上で樹脂の成形時の熱分解によるアクリロニトリルの生成を抑制する共に色調改良の効果を発揮する。

【0009】 上記のテルペン化合物は、単独使用の他、二種以上の併用使用が可能であるが、その添加量は、高ニトリル樹脂100重量部に対し、0.05重量部以上5重量部未満の範囲とする必要があり、好ましい添加量は、0.1重量部以上2重量部以下の範囲である。テルペン化合物の添加量が上記の範囲より少ない場合は、目的とする本発明の効果が得らず、また、上記の範囲より多い場合は、アクリロニトリルの生成抑制効果がそれほど顕著でないばかりか、透明性および耐熱性の低下が見られ、しかも、臭気上の問題を生じることがある。

【0010】 高ニトリル樹脂にテルペン化合物を添加方法としては、通常の混合機、例えば、リボンミキサー、

ヘンシェルミキサー、タンブラー等を使用し、高ニトリル樹脂と所定量のテルペン化合物とを混合する方法、または、押出機内で熔融混合された高ニトリル樹脂に所定量のテルペン化合物を添加する方法などを適宜採用し得る。

【0011】本発明の高ニトリル樹脂組成物は、特定のテルペン化合物を含有していることにより、アクリロニトリルの生成が抑制され、その結果、成形材料または成形品中のアクリロニトリルの残留量は10ppm以下に低減される。そして、本発明の高ニトリル樹脂組成物は、高いアクリロニトリル含有量のために、優れた耐薬品性やガスバリア性を発揮し、特に、包装用途に好適である。

【0012】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。以下の例において、「部」、「パーセント」、「ppm」は、いずれも、重量基準による。また、添加物の添加量は、高ニトリル樹脂100重量部に対しての添加量を示している。

【0013】物性値の測定等は以下の方法によって行なった。

(1) 樹脂中の残留アクリロニトリル量 (以下「RAN量」と略称する)

DMFに溶解した試料についてFTD検出器を備えたガスクロマトグラフで測定し樹脂に対する含有量としてppm単位で示した。

(2) 樹脂の透明性

スガ試験機直読ヘイズコンピーターでヘイズを測定し%*

*で表わした。

(3) 樹脂の色調

スガ試験機SMカラーコンピューターで黄色度 (Yellow Index: 反射法) を測定し黄色度として示した。

(4) 流動性 (MFR) 及び熱変形温度

JIS法で測定した。

【0014】実施例1~6

アクリロニトリル (AN) 70部に対し、共重合モノマーとしてスチレン (St) 30部を用い、通常の懸濁重合にて共重合してビーズ状高ニトリル樹脂を得た。上記の樹脂100部に対し、酸化防止剤としてのブチル化ヒドロキシトルエン (BHT) 0.14部、グリセリン脂肪酸エステル0.035部、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル0.015部およびo/p-トルエンスルホンアミド-ホルムアルデヒド樹脂0.15部を添加して基本配合物とした。上記の基本配合物に対し、表1に示すように、本発明で規定するテルペン化合物を所定量添加し、スーパーミキサーで1分間混合し、46mmφのプス・コニーダーでペレット化した。得られたペレットを乾燥した後、30Z射出成形機を使用し、260℃の条件で成形して成形品 (2.6mm×6.5mm×7.5mm平板および1/4"バー) を得た。上記の成形品について、RAN量、ヘイズ、黄色度、メルトフローレイト、熱変形温度を測定した。測定結果を表1に示す。

【0015】

【表1】

例	添加物	添加量 (部)	RAN (ppm)	ヘイズ	黄色度	MFR (g/10min)	熱変形温度 (℃)
1	d lカンフル	0.3	8.9	2.6	108	5.1	93
2	d lカンフル	0.6	8.2	2.6	106	5.8	93
3	シトロネラル	0.3	8.7	2.5	106	5.3	93
4	シトロネラル	0.6	8.0	2.5	103	6.0	93
5	ゲラニオール	0.3	9.8	3.5	108	5.2	93
6	ゲラニオール	0.6	9.1	3.8	105	6.1	93

【0016】比較例1~16

上記の実施例において、添加物の種類および添加量を変更した以外は、実施例と同様にして成形品を得、物性測

定を行なった。測定結果を表2に示す。

【0017】

【表2】

例	添加物	添加量 (部)	RAN (ppm)	ヘイズ	黄色度	MFR (g/10min)	熱変形温度 (℃)
1	-	0	16.3	3.5	125	4.1	94
2	d lカンフル	0.04	16.3	2.6	125	4.1	94
3	d lカンフル	6.0	8.0	4.3	145	12.0	82

5					6	
4	シトロネラル	6.0	8.0	5.5	153	13.0 83
5	カフェイン	0.5	20.5	3.6	106	4.5 93
6	カフェイン	6.0	22.0	4.2	135	5.1 81
7	ネロール	1.0	15.7	18.1	120	5.2 92
8	α ターピネオール	1.0	14.5	19.7	106	5.3 91
9	シトロネロール	1.0	15.3	17.5	116	5.5 91
10	α ヨノン	1.0	16.3	12.0	109	5.1 91
11	ミルセン	0.5	8.5	13.0	105	4.9 92
12	シトラール	0.5	16.5	4.4	106	4.7 92
13	シトラール	2.0	17.4	12.3	115	4.7 88
14	ステアリン酸 ビニル	0.5	15.7	80.0	117	5.1 92
15	シアヌル酸 トリアリル	0.5	18.0	4.3	124	5.1 92
16	アマニ油	0.1	17.0	50.0	111	4.0 93

【0018】実施例7～8及び比較例17

アクリロニトリル50部に対し、共重合モノマーとしてスチレン50部を用い、通常の懸濁重合で共重合してビーズ状高ニトリル樹脂を得た。上記の樹脂100部当りに対し、BHT0.14部、グリセリン脂肪酸エステル0.035部、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル0.015部および α - α -トルエンスルホンアミド-ホルムアルデヒド樹脂0.15部を添加して基本配合物とした。上記の基本配合物に対し、表3に示すように、本発明で規定するテルペン化合物を所定量添加し、スーパーミキサーで1分間混合し、46mm ϕ のプ*

*ス・コニーダーでベレット化した。得られたベレットを乾燥した後、30Z射出成形機を使用し、360 $^{\circ}$ Cの条件で成形して成形品(2.6mm \times 65mm \times 75mm平板および1/4"バー)を得た。上記の成形品について、RAN量、ヘイズ、黄色度を測定した。測定結果を実施例7～8として表3に示す。なお、添加物を使用せずに得た成形品についても、上記と同様に物性測定を行い、その結果を比較例17として表4に示す。

【0019】

【表3】

例	樹脂組成 AN/St	添加物	添加量 (部)	RAN (ppm)	ヘイズ (%)	黄色度
7	50/50	d1カンフル	0.5	8.8	2.3	68
8	50/50	シトロネラル	0.5	9.1	2.3	66

【0020】

【表4】

例	樹脂組成 AN/St	添加物	添加量 (部)	RAN (ppm)	ヘイズ (%)	黄色度
17	50/50	—	0	15.5	2.5	88

【0021】比較例18～20

アクリロニトリル40部に対し、共重合モノマーとしてスチレン60部を用い、通常の懸濁重合で共重合してアクリロニトリル含量40重量%のニトリル樹脂を得た。上記の樹脂100部に対し、酸化防止剤としてのブチル化ヒドロキシトルエン(BHT)0.14部、グリセリン脂肪酸エステル0.035部、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル0.015部および α - α -トルエンスルホンアミド-ホルムアルデヒド樹脂0.15

部を添加して基本配合物とした。上記の基本配合物に対し、表5に示すように、本発明で規定するテルペン化合物を所定量添加し、実施例と同様にして成形品を得、物性値を測定した。また、添加物を使用せずに得た成形品についても、上記と同様に物性測定を行った。得られた結果を表5に示す。

【0022】

【表5】

例	樹脂組成 AN/St	添加物	添加量 (部)	RAN (ppm)	ヘイズ (%)	黄色度
18	40/60	—	0	18	2.5	55
19	40/60	d1カンフル	0.5	19	2.6	56
20	40/60	シトロネラル	0.5	18	2.6	54

【0023】

【発明の効果】以上説明した本発明によれば、特定のテルベン化合物を特定量添加することにより、樹脂の成形

時の熱分解によるアクリロニトリルの生成が抑制され且つ透明性と色調が良好な高ニトリル樹脂組成物が提供される。よって、本発明の工業的価値は大きい。

【手続補正書】

【提出日】平成4年4月15日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリロニトリル含有量が50～90重量%の高ニトリル樹脂100重量部に対し、d1-カンフル、シトロネラル、グラニオールの群から選ばれた一種または二種以上のテルベン化合物を0.05重量部以上5重量部未満の範囲で添加して成ることを特徴とする高ニトリル樹脂組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の要旨は、アクリロニトリル含有量が50～90重量%の高ニトリル樹脂100重量部に対し、d1-カンフル、シトロネラル、グラニオールの群から選ばれた一種または二種以上のテルベン化合物を0.05重量部以上5重量部未満の範囲で添加して成ることを特徴とする高ニトリル樹脂組成物に存する。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】

【表2】

例	添加物	添加量 (部)	RAN (ppm)	ヘイズ	黄色度	MFR (g/10min)	熱変形温度 (℃)
1	—	0	16.3	3.5	125	4.1	94
2	d1カンフル	0.04	16.3	2.6	125	4.1	94
3	d1カンフル	6.0	8.0	4.3	145	12.0	82
4	シトロネラル	6.0	8.0	5.5	153	13.0	83
5	カンフェン	0.5	20.5	3.6	106	4.5	93
6	カンフェン	6.0	22.0	4.2	135	5.1	81
7	ネロール	1.0	15.7	18.1	120	5.2	92
8	αターピネオール	1.0	14.5	19.7	106	5.3	91
9	シトロネロール	1.0	15.3	17.5	116	5.5	91
10	αヨノン	1.0	16.3	12.0	109	5.1	91
11	ミルセン	0.5	8.5	13.0	105	4.9	92
12	シトラール	0.5	16.5	4.4	106	4.7	92
13	シトラール	2.0	17.4	12.3	115	4.7	88
14	ステアリン酸 ビニル	0.5	15.7	80.0	117	5.1	92

(6)

特開平5-51508

15	シアヌル酸 トリアリル	0.5	18.0	4.3	124	5.1	92
16	アマニ油	0.1	17.0	50.0	111	4.0	93
